WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7: WO 00/21488 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A61K 6/02, 6/083 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. April 2000 (20.04.00)

PCT/EP99/07057 (21) Internationales Aktenzeichen:

(22) Internationales Anmeldedatum: 22. September 1999

(22.09.99)

DE

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, HU, ID, IN, JP, KR, MX, PL, RU, UA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

198 46 556.4 9. Oktober 1998 (09.10.98)

(71) Anmelder: DEGUSSA-HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-60287 Frankfurt am Main (DE).

(71) Anmelder (nur für AT CH DE): FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH [DE/DE]; Weberstrasse 5, D-76133 Karlsruhe (DE).

(72) Erfinder: ALKEMPER, Jochen; Gartenfeldstrasse 8, D-68519 Viemheim (DE). RENTSCH, Harald; Grünaustrasse 17, D-63457 Hanau (DE). DERMANN, Klaus; Kurstrasse 23, D-61231 Bad Nauheim (DE). RITZHAUPT-KLEISSL, Hans-Joachim; Odenwaldstrasse 7, D-69190 Walldorf (DE). HAUSSELT, Jürgen; Mozartstrasse 20, D-76726 Germersheim (DE). ALBERT, Philipp; Schönbornstrasse GALL, Corinna; Zur 80b, D-63456 Hanau (DE). Lieserhöhe 28a, D-36381 Schlüchtern (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: DENTAL MATERIAL WITH POROUS GLASS CERAMICS

(54) Bezeichnung: DENTALWERKSTOFF, AUFWEISEND PORÖSE GLASKERAMIKEN

(57) Abstract

(30) Prioritätsdaten:

The invention relates to a dental material which is based on polymerisable, e.g. ethylenically unsaturated monomers, epoxides, ormocers, liquid crystalline monomers, oxethanes, spiroorthoesters orcarbonates as binders, a catalyst for cold, hot and/or photopolymerisation and the following in relation to the dental material: 20-70 wt. % of an inorganic filler (A), 0-60 wt. % other fillers (B), and 0-2 wt. % other usual loading materials. The invention also relates to a method for producing the inventive dental material and to porous glass ceramics, a method for producing them and to their use. The inventive dental materials are suitable for use as an alternative material to amalgam fillings.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung richtet sich auf einen Dentalwerkstoff auf Basis von polymerisierbaren, beispielsweise ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten als Bindemittel, eines Katalysators für die Kalt-, Heiß- und/oder Photopolymerisation und bezogen auf den Dentalwerkstoff 20-70 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs (A) sowie bezogen auf den Dentalwerkstoff 0-60 Gew.-% von weiteren Füllstoffen (B) sowie 0-2 Gew.-% von weiteren üblichen Zuschlagstoffen sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Weiterhin betrifft die Erfindung poröse Glaskeramiken, ein Verfahren zu deren Herstellung und eine Verwendung. Erfindungsgemäße Dentalwerkstoffe eignen sich als Alternativmaterialien zum Einsatz von Amalgamfüllungen.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ТJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vo
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 00/21488 PCT/EP99/07057

DENTALWERKSTOFF, AUFWEISEND PORÖSE GLASKERAMIKEN

Die vorliegende Erfindung richtet sich auf einen Dentalwerkstoff sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

5. Ebenso betrifft die Erfindung poröse Glaskeramiken, ein Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.

Insbesondere ist die Erfindung auf Dentalwerkstoffe auf Basis von polymerisierbaren, beispielsweise ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren,

- 10 flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten als Bindemittel, eines Katalysators für die Kalt-, Heiß- und/oder Photopolymerisation und bezogen auf den Dentalwerkstoff 20-70 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs (A) sowie bezogen auf den Dentalwerkstoff
- 15 0-60 Gew.-% von weiteren Füllstoffen (B) sowie 0-2 Gew.-% von weiteren üblichen Zuschlagstoffen gerichtet.

Auf Grund der möglichen Gesundheitsgefahren durch quecksilberhaltige Materialien (Amalgame) im Bereich der Zahnrestauration ist man verstärkt auf der Suche nach neuen 20 quecksilberfreien Zubereitungen für diesen Anwendungszweck.

Aus der US 5426082 sind poröse Glaskeramiken bekannt, welche für die Herstellung von speziellen Katalysatoren dienen. Die dort genannten Keramiken sollen eine Mindestporenvolumen von >2000 mm³/g aufweisen. Diese hohen

25 Porenvolumina sind für den Einsatz dieser Stoffe als Füllmaterialien in Dentalwerkstoffen nicht geeignet, da sie eine geringe Festigkeit der Füllungen bedingen.

Bei den in der EP 48 681 beschriebenen befüllten anorganischen porösen Teilchen handelt es sich um aus 30 amorphen Gläsern bestehenden Füllstoffen. Die hier genannten Dentalwerkstoffe haben jedoch den Nachteil, daß die Partikel des benutzten Füllstoffs aufgrund Ihrer Struktur und Größe lungengängig sind und so bei

20 werden.

1. July 19.

Implementierung die Gefahr einer der Asbestose vergleichbaren Krankheit besteht.

Die EP-A 0 530 926 offenbart Dentalmassen aus einem

polymerisierbaren Monomer und einem anorganischen Füller, 5 der zu 20 bis 80 Gew.-% aus sphärischen anorganischen Oxidpartikeln mit einer durchschnittlichen Teilchengröße

zwischen 1,0 und 5,0 μm und zu 80 - 20 Gew.-% aus sphärischen anorganischen Oxidpartikeln mit einer Teilchengröße im Bereich von mindestens 0,05 μm und weniger

10 als 1,0 μm besteht, wobei wenigstens 5 Gew.-% der letztgenannten Komponente im Bereich von 0,05 bis 0,2 μm liegen. Bei den anorganischen Partikeln handelt es sich ausschließlich um kugelförmige Partikel anorganischer Oxide des Siliciums, Zirkoniums, Aluminiums und Titans oder

Mischoxide von Metallen aus der I - IV Hauptgruppe des Periodensystems mit Silicium. Die kugelförmigen Partikel werden z. B. durch hydrolytische Polymerisation von Alkoxysilanen hergestellt und können z. B. auch mit γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan oberflächenbehandelt

In der DE 196 15 763 werden mit Monomeren beladene amorphe

Siliziumdioxid-Gläser in Dentalkompositen beschrieben.

Die nach diesen letztgenannten Dokumenten aus Füllstoffen herstellbaren Zahnrestaurationsmaterialien auf

- 25 Kunststoffbasis sind den Amalgamen in mehrfacher Hinsicht unterlegen:
 - die Füllmaterialien sind nicht abrasionsfest genug, um im Kaubereich der Zähne verwendet zu werden
- die normalerweise in die Polymermischungen
 einpolymerisierten nichtporösen Materialien, wie z. B.
 Glaspartikel, müssen mit speziellen Kopplungsreagenzien überzogen werden und sind oftmals anfällig für hydrolytische Spaltungen zwischen Polymermaterial und

Füllstoff. Dies verringert den Abrasionswiderstand durch Herausbrechen der Füllstoffe.

- Füllmaterialien, welche auf porösen amorphen Gläsern beruhen haben den Nachteil, daß die Füllmaterialien nicht röntgenopak sind sowie einen Brechungsindex aufweisen, der von der umgebenden Polymermatrix um mehr als 0,02 verschieden ist, wodurch trübe, wenig transparente Dentalwerkstoffe resultieren, welche durch Licht in einem Schritt schlecht härtbar sind und so schichtweise aufwendig in die Kavität einpolymerisiert werden müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Dentalwerkstoffe bereitzustellen, die die Nachteile der Materialien des Standes der Technik nicht aufweisen,

- insbesondere bei vergleichbar gutem Polymerisationsschrumpf eine erhöhte Festigkeit und verbesserte Abrasionsfestigkeit aufweisen. Zudem sollte die durch hydrolytische Spaltung bedingte Ablösung der Polymermatrix vom anorganischen Füllstoff unterbunden werden. Der Dentalwerkstoff sollte
- 20 darüber hinaus falls gewünscht röntgenopak sein sowie derart transparent, daß man in einem Arbeitschritt den Dentalwerkstoff in die Kavität des Zahnes einbringen und mit Licht aushärten kann.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung 25 von bestimmten Glaskeramiken, welche sich als poröse Füllstoffe für den Einsatz in erfindungsgemäßen Dentalmaterialien eignen.

Die Aufgabe, sofern sie sich auf einen Dentalwerkstoff beziehen, wird gelöst durch einen Dentalwerkstoff mit den 30 kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1. Die auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüche 2-9 stellen besondere Ausführungsformen des Dentalwerkstoffs unter Schutz. Ansprüche 10-14 stellen ein Verfahren zur Herstellung des Dentalwerkstoffs vor.

(j. 5

÷,;;

Die Aufgabe zur Angabe einer porösen Glaskeramik wird durch Anspruch 15 gelöst. Ansprüche 16-20 geben besondere Ausgestaltungen der Glaskeramiken an. Anspruch 21 zeigt eine erfindungsgemäße Glaskeramik auf, Ansprüche 22-24 wiederum besondere Ausführungsformen dieser.

Ansprüche 26-30 stellen ein Verfahren zur Herstellung der porösen Glaskeramik unter Schutz, Ansprüche 31-33 beschreiben die Verwendungen erfindungsgemäßer Glaskeramiken.

- 10 Dadurch, daß ein Dentalwerkstoff auf Basis von polymerisierbaren, beispielsweise ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten als Bindemittel, eines Katalysators für die Kalt-, Heiß-
- 15 und/oder Photopolymerisation und bezogen auf den Dentalwerkstoff 20-70 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs (A) sowie bezogen auf den Dentalwerkstoff 0-60 Gew.-% von weiteren Füllstoffen (B) sowie 0-2 Gew.-% von weiteren üblichen Zuschlagstoffen, wobei der anorganische Füllstoff
- 20 (A) eine poröse Glaskeramik ist, deren Mikro- und/oder Mesoporen mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten oder mit deren polymerisierter Form beladen sind, bereitgestellt
- 25 wird, ergibt sich ein ggf. röntgenopaker Dentalwerkstoff, dessen Transparenz gezielt auf die jeweiligen Bedingungen einstellbar ist und der bei mit den Materialien des Standes der Technik vergleichbar gutem Polymerisationsschrumpf eine verbesserte Festigkeit bei gleichzeitig verbesserter
- 30 Abrasionsfestigkeit aufweist.

Die Porengröße (Porendurchmesser/-weite) des Füllstoffs (A) ist mithin verantwortlich dafür, wie gut die Monomeren in den Füllstoff (A) gelangen können. Bevorzugt ist ein Dentalwerkstoff, dessen glaskeramischer Füllstoff (A) eine 35 Porengröße von größer als 1 nm und kleiner als 1000 nm

aufweist. Besonders bevorzugt liegt die Porengröße des Füllstoffs (A) zwischen 10 nm und 100 nm.

Dadurch läßt sich eine vollständige Befüllung der Poren mit den polymerisierbaren Monomeren und gleichzeitig durch die 5 im Vergleich mit der Wellenlänge des sichtbaren Lichts kleinen Dimensionen der Poren eine hohe Transparenz erzielen (keine Interferenzeffekte).

Die Partikelgröße des Füllstoffs (A) kann erfindungsgemäß zwischen 1 und 50 µm liegen, besonders bevorzugt zwischen 10 10 und 30 μ m.

Das Porenvolumen des Füllstoffs (A) ist eine essentielle Charakteristik zur Herstellung des Dentalwerkstoffes. Das Porenvolumen darf nicht zu groß sein, da sonst der innere Zusammenhalt der Glaskeramik abnimmt. Ist es zu klein, 15 nimmt die Haftung zwischen Füllstoff und Matrix ab, so daß

die Oberfläche des Dentalwerkstoffs sehr rauh ausfällt und sich der Verschleiß erhöht. Aus diesen Gründen sollte das Porenvolumen des Füllstoffs (A) größer als 200 mm³/g und kleiner als 2000 mm³/g sein. Bevorzugt ist eine Größe

20 zwischen 500 mm^3/g und 1500 mm^3/g .

Der glaskeramische Füllstoff (A) ist aus einem amorphen Glasanteil aufgebaut, in den kristalline Bereiche eingebettet sind, welche aus Oxiden der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie aus Oxiden der Metalle der

25 Nebengruppen bestehen können.

Der Anteil der Oxide, die einzeln oder im Gemisch im Füllstoff (A) vorkommen können, kann zwischen 1 und 50 Gew.-% bezogen auf den Füllstoff (A) liegen.

Im auspolymerisierten Zustand kann das Verhältnis der 30 Gew.-Teile von Polymer zu Füllstoff (A) zu Füllstoffen (B) der erfindungsgemäßen Dentalfüllungen im Verhältnisbereich von 10-80 zu 20-70 zu 1-30, bevorzugt 30-50 zu 30-60 zu 5-20 liegen (in Summe 100).

-

Gleichsam können bacterizide Mittel in den Füllstoff (A) implementiert werden. Als bacterizide Mittel sieht man insbesondere Hesperedin, Naringenin, Quercetin, Anisic Acid, Acetyl Coumarin, Sitosterol, Caryophyllen und 5 Caryophyllenoxid an. Diese Verbindungen können nach den in US 4,925,660 beschriebenen Verfahren in die Poren des Füllstoffs (A) eingebaut werden.

Bevorzugt kann die innere und/oder äußere Oberfläche des mikro- und/oder mesoporöse glaskeramischen Füllstoffs (A) 10 sowie die äußere Oberfläche des Füllstoffs (B) vor der Anwendung im Dentalwerkstoff optional mit dem Fachmann geläufigen Oberflächenmaterialien chemisch modifiziert werden. Dies dient u. a. zur

a) Erhöhung der mechanischen Stabilität und15 Hydrophobizität

und

b) weiteren Verbesserung der Kopplung des anorganischen Füllers an die organische Matrix.

In besonderer Ausführungsform ist der Füllstoff (A und/oder B) mit Silanen der allgemeinen Formel RSi(OX)₃, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen und X eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 C-Atomen ist, und/oder Metalloxiden nachbeschichtet. Zur Erhöhung der Stabilität und Hydrophobizität wird insbesondere Trimethylchlorosilan verwendet, wie beschrieben in Koyano, K. A.; Tatsumi, T.; Tanaka, Y.; Nakata, S. J. Phys. Chem. B 1997, 101, p. 9436 und Zhao, X. S.; Lu, G. Q., J. Phys. Chem. B 1998, 102, p. 1156. Wenn zur Nachbeschichtung ein Silan verwendet wird, ist es zweckmäßig, wenn dies in einer Menge von etwa 0,02 bis 2 Gewichtsprozent des Silans, berechnet als SiO₂, angewendet wird, bezogen auf das Gewicht des Füllstoffs (A) bzw. (B).

An der erfindungsgemäßen Dentalmasse ist vorteilhaft, daß die Farbe, Transparenz und Röntgenopazität alleine schon durch die Zusammensetzung des Füllstoffs (A) eingestellt werden kann. Optional können jedoch auch weitere

- 5 Metalloxide zur Nachbeschichtung eingesetzt, wobei dies vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 100 Gewichtsprozent, bevorzugt 10 Gewichtsprozent, bezogen auf den Metalloxidgehalt der nicht nachbeschichteten Füllstoffe (A) bzw. (B) geschieht.
- 2u besonders vorteiligen Nachbeschichtungsagenzien gehören unter anderem (CH₃)₃SiCl, Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Octadecyltriethoxysilan, Mono- oder Polyfluoralkylethoxysilan oder auch Silane mit
- 15 funktionalisierten Organogruppen, die eine spätere weitere Modifizierung durch kovalente Bindungsknüpfung in bekannter Weise ermöglichen. Im letzteren Fall sind solche Organotrialkoxysilane im Hinblick auf den erfindungsgemäßen Einsatz der Partikel als Füllstoffe in polymeren oder
- 20 polymerisierbaren Systemen bevorzugt, die solche funktionelle Gruppen aufweisen, mit denen sich eine kovalente Einbindung in das Polymermaterial erreichen läßt. Beispiele hierfür sind Trimethoxyvinylsilan, H₂C=C(CH₃)CO₂(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, Triethoxyvinylsilan und
- 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, sowie Silane mit
 Hydroxyl-, Carboxyl-, Epoxy- und Carbonsäureestergruppen
 tragenden anorganischen Resten. Die Einbindung der solcher
 Art modifizierten Partikel in den Dentalwerkstoff geschieht
 dabei durch Einarbeitung der Partikel in den
- 30 Dentalwerkstoff und anschließende Polymerisation bei der eigentlichen Aushärtung des Dentalwerkstoffes.

Bevorzugte Metalloxide, welche für die Nachbeschichtung eingesetzt werden, sind TiO_2 , Fe_2O_3 und/oder ZrO_2 .

Zweckmäßig ist auch eine Ausführungsform, in der der 35 Füllstoff (A) bzw. (B) zusätzlich mit einer Schicht aus

einem polymerisierbaren organischen Bindemittel überzogen ist, welches auf mono- oder mehrfachfunktionellen (Meth) acrylaten und/oder Reaktionsprodukten aus Isocyanaten und OH-gruppenhaltigen Methacrylaten beruht.

- 5 Dentalwerkstoff bezeichnet im Rahmen der Erfindung Materialien für die Zahnrestauration, wie Zahnfüllung, Inlays oder Onlays, Befestigungszemente, Glasionomerzemente, Kompomere, Verblendmaterialien für Kronen und Brücken, Materialien für künstliche Zähne, in 10 Dentinbondings, Unterfüllmaterialien, Wurzelfüllmaterialien oder sonstige Materialien für die prothetische,
- oder sonstige Materialien für die prothetische, konservierende und präventive Zahnheilkunde. Insbesondere fallen unter den Begriff Dentalwerkstoff auch Komposits für zahnmedizinische und zahntechnische Einsatzzwecke,
- 15 Versieglermaterialien, selbsthärtende Komposits, Stumpfaufbaumaterialien, Verblendkunststoffe, hoch- und normalgefüllte Dualzemente sowie normalgefüllte fluoridhaltige Zahnlacke.

Als Bindemittel kommen für den Dentalwerkstoff alle

20 diejenigen Bindemittel auf Basis eines polymerisierbaren,
ethylenisch ungesättigten Monomeren in Frage, die dem
Fachmann für diesen Einsatzzweck geläufig sind. Zu den mit
Erfolg einsetzbaren polymerisierbaren Monomeren gehören
vorzugsweise solche mit acrylischen und/oder

25 methacrylischen Gruppen.

Insbesondere handelt es sich hierbei u. a. um Ester der
α-Cyanoacrylsäure, (Meth)acrylsäure,
Urethan(meth)acrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure,
Sorbinsäure, Maleinsäure und Itaconsäure mit ein- oder
zweiwertigen Alkoholen; (Meth)acrylamide wie z. B.
N-isobutylacrylamid; Vinylester von Carbonsäuren wie z. B.
Vinylacetat; Vinylether wie z. B. Butylvinylether;
Mono-N-vinyl-Verbindungen wie N-Vinylpyrrolidon; und Styrol sowie seine Derivate. Besonders bevorzugt sind die

nachfolgend aufgeführten mono- und polyfunktionellen (Meth) acrylsäureester und Urethan (meth) acrylsäureester.

- (a) Monofunktionelle (Meth)acrylate
 Methyl(meth)acrylat, n- oder i-Propyl(meth)acrylat, n-,
 i- oder tert.-Butyl(meth)acrylat und
 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat.
 - (b) Difunktionelle (Meth)acrylate Verbindungen der allgemeinen Formel:

$$R^{1}$$
 $H_{2}=C-CO-O-(CH_{2})_{n}-OCO-C=CH_{2}$

- worin R¹ Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 3 und 20, wie z. B. Di (meth) acrylat des Propandiols, Butandiols, Hexandiols, Octandiols, Nonandiols, Decandiols und Eicosandiols,
- 15 Verbindungen der allgemeinen Formel:

$$R^{1}$$
 R^{1} R^{1

worin R¹ Wasserstoff oder Methyl ist und n eine
positive ganze Zahl zwischen 1 und 14, wie z. B.
Di(meth)acrylat des Ethylenglycols, Diethylenglycols,
Triethylenglycols, Tetraethylenglycols,
Dodecaethylenglycols, Tetradecaethylenglycols,
Propylenglycols, Dipropylenglycols und
Tetradecapropylenglycols; und Glycerindi(meth)acrylat,
2,2'-Bis[p-(γ-methacryloxy-β-hydroxypropoxy)phenylpropan] oder Bis-GMA, Bisphenol-A-dimethacrylat,
Neopentylglycoldi(meth)acrylat, 2,2'-Di(4-

methacryloxypolyethoxyphenyl)propan mit 2 bis 10

Ethoxygruppen pro Molekül und 1,2-Bis(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy) butan.

- - (d) Urethan (meth) acrylate

Umsetzungsprodukte von 2 Mol hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylatmonomer mit einem Mol Diisocyanat und Umsetzungsprodukte eines zwei NCO Endgruppen aufweisenden Urethanprepolymers mit einem methacrylischen Monomer, das eine Hydroxylgruppe aufweist, wie sie z. B. durch die allgemeine Formel wiedergegeben werden:

worin R^1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeutet, R^2 eine Alkylengruppe und R^3 einen organischen Rest verkörpert.

Zu ganz besonders vorteilhaft im erfindungsgemäßen Dentalwerkstoff eingesetzten Monomeren gehören vor allem 20 2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenylpropan (Bis-GMA), 3,6-Dioxaoctamethylendimethacrylat (TEDMA), und/oder 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadecan-1,16-dioxy-dimethacrylat (UDMA).

Eine Beschreibung der Epoxide ist beispielsweise in 25 DE 961 48 283 Al gegeben.

Die Bezeichnung Ormocere beschreibt organisch modifizierte Polysiloxane wie sie beispielsweise in DE 41 33 494 C2 oder in DE 44 16 857 aufgeführt sind und für Dentalmassen verwendet werden können.

Flüssigkristalline Dentalmonomere sind in EP 0 754 675 A2 beschrieben.

Oxethane als Dentalmonomere sind in US 5 750 590 und DE 951 06 222 Al beschrieben.

5 Spiroorthocarbonate werden beispielsweise in US 5 556 896 beschrieben.

Die genannten Monomeren werden entweder allein oder in Form einer Mischung von mehreren Monomeren verwendet.

Der Dentalwerkstoff kann je nach Art des verwendeten

10 Katalysators heiß, kalt und/oder durch Licht
polymerisierbar sein. Als Katalysatoren für die
Heißpolymerisation können die bekannten Peroxide wie
Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperoctoat
oder tert.-Butylperbenzoat eingesetzt werden, aber auch

15 α,α' -Azo-bis(isobutyroethylester), Benzpinakol und 2,2'-Dimethylbenzpinakol sind geeignet.

Als Katalysatoren für die Photopolymerisation können z.B. Benzophenon und seine Derivate sowie Benzoin und seine Derivate verwendet werden. Weitere bevorzugte

- 20 Photosensibilisatoren sind α -Diketone wie 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Furil, Anisil, 4,4'-Dichlorbenzile und 4,4'-Dialkoxybenzile, Campherchinon wird besonders bevorzugt verwendet. Die Verwendung der Photosensibilisatoren zusammen mit einem Reduktionsmittel
- 25 wird bevorzugt. Beispiele für Reduktionsmittel sind Amine wie Cyanethylmethylanilin, Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethylamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylanilin, N-Methyldiphenylamin, N,N-Dimethyl-sym.-xylidin und N,N-3,5-Tetramethylanilin und
- 30 4-Dimethylaminobenzoesäureethylester.

Als Katalysatoren für die Kaltpolymerisation werden Radikale liefernde Systeme, z.B. Benzoyl- bzw. Lauroylperoxid zusammen mit Aminen wie N,N-Dimethyl-sym.- xylidin oder N,N-Dimethyl-p-toluidin verwendet. Es können
auch dual härtende Systeme zur Katalyse verwendet werden,
z. B. Photoinitiatoren mit Aminen und Peroxiden. Als
Photokatalysatoren kommen auch Mischungen aus
5 UV-lichthärtenden und im Bereich des sichtbaren Lichts
härtenden Katalysatoren in Betracht.

Die Menge dieser Katalysatoren im Dentalwerkstoff liegt üblicherweise zwischen 0,01 bis 5 Gew.-%.

Vorzugsweise dient der erfindungsgemäße Dentalwerkstoff als Zahnfüllungsmaterial. Zahnfüllungsmaterialien werden auch als Zweikomponentenmaterialien hergestellt, die nach dem Anmischen kalt aushärten. Die Zusammensetzung ist ähnlich wie bei den lichthärtenden Materialien, nur wird anstatt der Photokatalysatoren in die eine Paste z. B.

15 Benzoylperoxid und in die andere Paste z. B. N, N-Dimethylp-toluidin eingearbeitet. Durch Vermischen etwa gleicher
Teile der beiden Pasten erhält man ein
Zahnfüllungsmaterial, welches in wenigen Minuten aushärtet.

Wenn man bei den letztgenannten Materialien das Amin
wegläßt und als Katalysator z. B. nur Benzoylperoxid
verwendet, erhält man einen heißhärtenden Dentalwerkstoff,
der für die Herstellung eines Inlays bzw. von künstlichen
Zähnen verwendet werden kann. Für die Herstellung eines
Inlays wird im Mund des Patienten von der Kavität ein

- 25 Abdruck genommen und ein Gipsmodell hergestellt. In die Kavität des Gipsmodells wird die Paste eingebracht und das Ganze wird in einem Drucktopf unter Hitze polymerisiert. Das Inlay wird entnommen, bearbeitet und dann im Munde des Patienten in die Kavität einzementiert.
- 30 Unter einer Glaskeramik wird im Rahmen der Erfindung ein teilkristalliner Stoff verstanden, welcher aus amorphen SiO_2 -Kompartimenten aufgebaut ist, in welche Kompartimente aus kristallinen erfindungsgemäßen Oxiden eingebettet vorhanden sind (siehe auch Ullmann's Encyclopedia of
- 35 Industrial Chemistry 5th Ed., A12, S.433ff).

Die Möglichkeit nach Art und Quantität im Rahmen der Erfindung die kristallinen erfindungsgemäßen Oxide, welche in den amorphen Glasverbund des Füllstoffs (A) eingebaut sind, frei auszuwählen, ist mithin ursächlich dafür, daß 5 man den Brechungsindex des Füllstoffs (A) an den Brechungsindex der Polymerumgebung anpassen kann. Erst so wird gewährleistet, daß der Dentalwerkstoff als ganzes so transparent wird, daß er wie gefordert in einem Stück in der Kavität des Zahnes ausgehärtet werden kann. Eine 10 mühsame sequentielle Auftragung und Aushärtung des Dentalmaterials kann entfallen. Bevorzugt für diesen Zweck einzusetzende Oxide sind TiO2, ZrO2, BaO und WO3, ganz besonders bevorzugt wird ZrO2 verwandt.

Ebenso wie zur Modifikation des Brechungsindex kann auch die Röntgenopazität des Füllstoffes (A) in idealer Weise durch Einbettung von kristallinen erfindungsgemäßen Oxidkomponenten in die amorphe Glasmatrix eingestellt werden. Bevorzugt für diesen Zweck einzusetzende Oxide sind TiO2, ZrO2, BaO, besonders bevorzugt wird ZrO2 eingesetzt.

- 20 Als weitere Füllstoffe (B) kommen alle dem Fachmann geläufigen Füllstoffe zur Verbesserung der Qualität des Dentalwerkstoffs (Röntgenopazität, Viskosität, Polierbarkeit, Transparenz, Festigkeit, Brechungsindex) in Frage. Zur Erzielung einer weiter erhöhten Röntgenopazität
- können Füllstoffe eingesetzt werden, welche z. B. in der DE-OS 35 02 594 beschrieben sind, wobei deren mittlere Primärteilchengröße 5,0 μm nicht übersteigen sollte. Gegebenenfalls können geringe Mengen an mikrofeiner, pyrogener oder naßgefällter Kieselsäure als Füllstoff (B) in den Dentalwerkstoff eingearbeitet werden.

Als weitere Füllstoffe (B) kommen in Frage: Apatite gemäß der EP 0 832 636 und/oder Partikel gemäß der DE 195 08 586 und/oder DE 41 23 946.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur 35 Herstellung des erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffs. Dieses

ş, "<u>;</u>

ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs mit gasförmigen oder flüssigen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen 5 Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten belädt. Optional sind bei der Beladung die oben angegebenen Katalysatoren zugegen, die dann ebenfalls in den Poren des Füllstoffs (A) imbibiert vorliegen.

Anschließend kann der beladene Füllstoff (A) so in
organische Matrix eingearbeitet werden oder die in dem
Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs
befindlichen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten
Monomere werden vor der Einarbeitung in deren
polymerisierte Form überführt.

15 Bevorzugt ist allerdings die Ausführungsform, bei der man die in dem Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs befindlichen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomere in deren polymerisierte Form überführt und anschließend die Einarbeitung in die organische Matrix vornimmt.

Zusätzlich kann der Füllstoff (A) vor der Einarbeitung in die Matrix zusätzlich mit bacteriziden Mitteln beladen werden oder chemisch modifiziert werden. Es gilt diesbezüglich das weiter oben zu diesem Punkt Ausgeführte.

Das Beladen des Füllstoffs (A) erfolgt also bevorzugt durch Behandlung des mikro- und/oder mesoporösen glaskeramischen Füllstoffs (A) mit einem Dampf oder Gas sowie alternativ mit flüssigen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten oben beschriebenen Monomeren und ggf. den ebenfalls oben 30 beschriebenen Katalysatoren. Arbeitet man den beladenen Füllstoff jetzt in die organische Matrix ein, so kann sich bei der folgenden Polymerisation das Monomer in den Poren mit dem außerhalb des Füllstoffs (A) befindlichen Monomer zu einem Durchdringungsgefüge verbinden. Dieser Vorgang 35 erfolgt ebenfalls bei der oben als bevorzugt beschilderten

- sequentiellen Polymerisation von Beladungsmaterial und Matrix. Durch das sich im Füllstoff (A) ausgebildete polymere Netzwerk, welches exoseitig mit dem Bindemittel des Dentalwerkstoffs chemisch verbunden ist, wird
- 5 gewährleistet, daß sich eine überaus starke physikalische Bindung zwischen dem Füllstoff (A) und dem Bindemittel des Dentalwerkstoffs ausbildet, welche durch Hydrolyse nicht mehr zerstört werden kann. Gleichsam erhält man einen Dentalwerkstoff, der sich durch eine besondere
- 10 Abrasionsfestigkeit bei gleichzeitig hoher Biegefestigkeit auszeichnet, die von vergleichbaren Dentalwerkstoffen des Standes der Technik nicht erreicht wird. Auch wird damit die Spaltung zwischen den organischen Partikeln und der organischen Matrix fast gänzlich unterdrückt. Dies steigert die Haltbarkeit der erfindungsgemäßen Dentalmassen, da eine
 - mit der Zeit einsetzende hydrolytische Spaltung der Bindung zwischen organischen und anorganischen Bestandteilen wie von den Materialien des Standes der Technik bekannt nicht mehr auftreten kann.
- 20 Ein weiterer Aspekt der Erfindung beschäftigt sich mit porösen Glaskeramiken, welche mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder mit deren polymerisierter Form beladen sind. Durch deren Bereitstellung gelingt es, in einem preiswerten Verfahren
- 25 Füllstoffe für Dentalwerkstoffe zur Verfügung zu stellen, welche den Materialien des Standes der Technik überlegen sind. Bevorzugt setzt man für diesen Zweck poröse Glaskeramiken ein, welche eine Porengröße von > 1 nm und < 1000 nm aufweisen, deren Partikelgröße zwischen 10 und
- 30 30 µm beträgt und die ein Porenvolumen von > 500 mm³/g und < 1500 mm³/g besitzen. Der kristalline Anteil der Glaskeramik besteht bevorzugt aus Oxiden der Metalle der 1.-4. Hauptgruppe und/oder aus Oxiden der Metalle der Nebengruppen. Diese Oxide sind in der Glaskeramik zu einem
- 35 Anteil von 1-50 Gew.-%, bezogen auf die Glaskeramik, enthalten. Ansonsten gilt bezüglich der Glaskeramik das für den Füllstoff (A) Gesagte.

In einem nächsten Aspekt betrifft die Erfindung eine poröse Glaskeramik, deren Porenvolumen zwischen 500 mm³/g und 1500 mm³/g beträgt. Erfindungsgemäß bevorzugt weist diese eine Porengröße von > 1 nm und < 1000 nm auf. Die 5 Partikelgröße der Keramik kann bevorzugt zwischen 10 und 30 µm liegen. Sie ist neben ihrem amorphen SiO₂-Anteil aus kristallinen Bereichen aufgebaut, die aus Oxiden der Metalle der 1.-4. Hauptgruppe sowie aus Oxiden der Nebengruppenmetalle bestehen. Der Anteil dieser Oxide am 10 glaskeramischen Körper beträgt zwischen 1 und 50 Gew.-%. Ansonsten gilt bezüglich der porösen Glaskeramik das für die beladene Glaskeramik Gesagte.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung richtet sich auf ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung der

15 Glaskeramiken, bei dem man die Glaskeramik durch Vermischen eines wäßrigen SiO₂-Sols und einer oder mehrerer wäßriger Sole von Oxiden der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie von Oxiden der Metalle der Nebengruppen herstellt.

Bevorzugt kann man dem Solgemisch zusätzlich 0-20 Gew.-%, 20 bezogen auf das Solgemisch, einer wäßrigen Lösung eines Salzes hinzufügen. Als Salze können im Prinzip alle dem Fachmann für diesen Zweck in Frage kommenden Metallsalze verwendet werden. Bevorzugt sind Metallsalze wie Alkalinitrate und/oder -acetate sowie Nitrate der Metalle 25 der Nebengruppen einzusetzen. Die Zugabe der Lösungen von Metallsalzen zur Solmischung ermöglicht die Herstellung von Pulvern mit hoher Festigkeit. Salze beeinflussen aber auch die Oberflächenchemie der resultierenden Pulver, was für viele Verwendungszwecke (Katalysatoren) von entscheidender 30 Bedeutung ist. Außerdem bestimmen sie in hohem Maße das Verhalten der Pulver während der nachfolgenden Temperaturbehandlung. Es ist so beispielsweise möglich Teilchen aufzubauen, welche einen chemischen Gradienten der Zusammensetzung von Innen nach Außen aufweisen und so 35 Keramikpulverkörner entstehen, bei denen Hülle und Kern andere chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen.

Ebenso kann der Solmischung ggf. 0-10 Gew.-% (bezogen auf das Gemisch) an organischen Lösungsmitteln zufügt werden. Als bevorzugt einzusetzende organische Lösungsmittel sind kurzkettige Alkohole, kurzkettige Säuren und chelatbildende 5 Lösungsmittel wie Acetylacetonat zu nennen.

Anschließend wird das Solgemisch im Gasstrom getrocknet.

Bevorzugt wird das Solgemisch sprühgetrocknet. Im Prinzip können jedoch auch andere, dem Fachmann bekannten

Trocknungsprozedere wie beispielsweise die Lyophilisation

2 zur Herstellung der Glaskeramik dienen.

Abschließend wird sprühgetrocknetes Solgemisch bei > 800°C und < 1300°C calciniert.

Die beladene oder unbeladene poröse Glaskeramik kommt bevorzugt in Dentalwerkstoffen zum Einsatz.

Die Herstellung von Keramikpulvern mit den oben genannten Eigenschaften erfordert die Verwendung unterschiedlicher Precursoren, die jeweils ein Hauptmerkmal des resultierenden Pulvers dominant beeinflussen.

Als Precursoren werden ein Oxid des Siliziums, mindestens 20 ein weiteres Oxid der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe oder der Nebengruppenmetalle und eventuell ein Salz gewählt.

Als Siliziumoxide eignen sich z.B. auf pyrolytischem Wege hergestellte Pulver. Sie werden in einem wäßrigen

- 25 Lösungsmittel suspendiert, so daß ein Sol entsteht. Bei geeigneter Wahl der Ausgangssole entstehen Granulate, deren Verhältnis der Porenweiten d₁₀ und d₉₀ die Zahl 2,5 nicht übersteigt. d₁₀ bezeichnet dabei die Porenweite, die der Anteil von 10 Vol-% der größten Poren nicht unterschreitet,
- 30 und d_{90} bezeichnet die Porenweite, die der Anteil von 90 Vol-% der größten Poren nicht unterschreitet.

Als Oxide, die für die Einstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften verantwortlich sind, können alle

- 1...

Oxide verwendet werden, die als Suspension nicht agglomerierter, nanoskaliger Teilchen hergestellt werden können. Hier eignen sich vor allem Sole, die durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Metallsalzen und 5 -alkoholaten entstehen.

Lösungen von Metallsalzen können als dritte Komponente zugegeben werden. Sie ermöglichen die Herstellung von Glaskeramiken mit hoher Festigkeit.

Die Keramikpulver werden hergestellt, indem das wäßrige Sol

10 eines Oxids des Siliziums mit definiert agglomerierten
Primärteilchen, das keinen oder nur einen geringen Anteil
organischer Zusätze enthält, mit dem oder den Solen andere
Oxide und den Salzlösungen vermischt und dann im heißen
Gasstrom durch Lösungsmittelentzug verfestigt wird. Hierfür

15 eignet sich der Sprühtrocknungsprozeß. Mit Hilfe einer
nachfolgenden Temperaturbehandlung können agglomeratfreie
Keramikpulver mit kugelförmigen Körnern, einstellbarem
Porenvolumen und hoher Festigkeit hergestellt werden.

Die hierin vorgestellten erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe 20 sind aufgrund der preiswert herzustellenden und dennoch nicht minder vorteilhaften glaskeramischen Füllstoffe (A) in ökonomisch akzeptabler Weise zu bereiten.

Durch das Auffinden der neuen porösen Glaskeramiken bzw. Füllstoffe (A) als Komponenten in neuen Dentalwerkstoffen 25 erhält man mithin annehmbare (im Hinblick auf Bearbeitbarkeit, modische Akzeptanz, Festigkeit, Abrasionsfestigkeit, Polymerschrumpf, Haltbarkeit, Preis etc.) Alternativen gegenüber den im Kaubereich immer noch größtenteils eingesetzten Amalgamen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Beispiel 1

Mit Hilfe eines Ultraturrax wird AEROSIL® 200 (Degussa AG) in Wasser eingearbeitet, so daß eine Suspension entsteht.

5 Dieses Sol wird 2 Tage auf einem Schüttler bewegt. Das SiO₂-Sol wird danach mit den unten genannten Solen vermischt, so daß die in der Tabelle genannten Masseverhältnisse der Feststoffe resultieren.

Ein Zirkonoxidsol wird hergestellt, indem man eine
10 essigsaure Zirkoniumacetatlösung erwärmt, bis die Gelierung
eintritt. Durch geeignete Wahl des pH-Wertes und
Temperaturerniedrigung läßt sich das Gel wieder
peptisieren, so daß ein Sol mit isolierten ZrO2-Teilchen
entsteht, deren Durchmesser kleiner als 30 nm sind. Das Sol
15 ist transparent. Der pH-Wert muß so eingestellt werden, daß
beim Vermischen mit dem SiO2-Sol keine spontane Gelierung
eintritt.

Ein Titanoxidsol wird hergestellt, indem man eine basische wäßrige Lösung von Titan(IV)-bis-(ammoniumlactat)dihydroxid 20 erwärmt, bis erste Opaleszenz auftritt. Das Sol bleibt auch bei der Lagerung weitgehend transparent. Der pH-Wert muß so eingestellt werden, daß beim Vermischen mit dem SiO₂-Sol keine spontane Gelierung eintritt.

Durch Sprühtrocknung der Solmischungen und anschließender Calcinierung lassen sich Pulver der unten genannten Zusammensetzungen herstellen. Pulver, die ausschließlich mit Hilfe des SiO₂-Sols hergestellt wurden, sind zum Vergleich mit aufgenommen.

Die Sprühtrocknung erfolgt bei Temperaturen kleiner 200 °C 30 bei konstantem Durchfluß.

Masseanteil ZrO₂	Masseanteil SiO ₂	Brechungsindex n ₀	Dichte (g/cm³)
0	100	1,472(2)	2,26(1)
10	90	1,509(2)	2,39(1)
30	70	1,59(1)	2,70(1)
50	50	1,68(1)	3,23(1)

Beispiel 2

Die Herstellung der unten genannten Pulver entspricht weitgehend der in Beispiel 1 genannten, es wird jedoch zur 5 Herstellung des SiO₂-Sols zum einen AEROSIL® 200 (Degussa AG) und zum anderen AEROSIL® 90 (Degussa AG) verwendet. Die Porenweiten, die durch das verwendete AEROSIL® bestimmt werden, bleiben auch bei Zusatz von ZrO₂ erhalten.

Masseanteil	Masseanteil	AEROSIL®-	Calcinierungs-	Porenweite
ZrO ₂	SiO ₂	Art	temperatur	(nm)
		·	(°C)	
0	100	AEROSIL® 90	1100	62 (2)
10	90	AEROSIL® 90	1100	60 (2)
0	100	AEROSIL®	1050	32(2)
		200		
10	90	AEROSIL®	1050	32 (2)
		200		

Beispiel 3

Durch eine Variation der Calcinierungstemperatur bzw. der Calcinierungszeit läßt sich das Porenvolumen über einen großen Bereich bei weitestgehender Konstanz der Porenweiten variieren, wie aus der untenstehenden Tabelle beispielhaft für ein Pulver mit 10 Gew.-% ZrO₂ zu entnehmen ist. Eine Variation der Calcinierungszeit führt zu einem ähnlichen Verhalten.

Calcinierungs- temperatur (°C)	Calcinierungs- zeit (h)	Porenvolumen (mm³/g)	Porenweite (nm)	Spez. Oberfläche (m²/g)
900	5	n.b.	35(2)	n.b.
1000	5	1279(64)	33 (2)	125
1050	5	881 (44)	32 (2)	115
1100	5	287 (15)	25 (2)	52

10

Beispiel 4

Durch die Verwendung von Metallsalzen zusätzlich zu den in Beispiel 2 genannten Ausgangsstoffen kann beispielsweise die Calcinierung gesteuert werden. Ein Beispiel für die Porencharakteristik, wie sie für eine Glaskeramik mit 10 % ZrO₂ und 90 % SiO₂ bei Zusatz von Natriumnitrat zu beobachten ist, liefert die untenstehende Tabelle.

Zusatz von Natrium- nitrat	Calcinie- rungs- temperatur (°C)	Calcinie- rungszeit (h)	Porenvolumen (mm³/g)	Porenweite (nm)	Spez. Oberfläche (m²/g)
nein	900	5	n.b.	35(2)	n.b.
nein	1000	5	1279(64)	33(2)	125
ja	900	5	n.b.	31(2)	n.b.
ja	1000	5	172	20(2)	40

Die beschriebenen porösen Füllstoffe werden zu Dental-Füllungswerkstoffen weiterverarbeitet. Dazu werden diese 5 mit weiteren Komponenten vermischt, wie in Beispiel 5 beschrieben. Die Bestimmung der Biegefestigkeit und des E-Moduls erfolgt im 3-Punkt-Biegeversuch. Einzelheiten zur Probengeometrie und dem Prüfverfahren sind der Norm ISO 4049:1988 zu entnehmen.

10 Beispiel 5:

In 47,13 g einer Monomermischung, bestehend aus 35 Teilen Bis-GMA, 35 Teilen UDMA und 30 Teilen TEGDMA, werden 52,87 g des silanisierten porösen Füllstoffes aus Beispiel 2 zusammen mit 0,034 Gew.-% Campherchinon unter Vacuum von 200 mbar eingearbeitet. Die entstehende Paste wird mit Licht (Degulux®) ausgehärtet. Biegefestigkeit: 92 ± 6 MPa, E-Modul: 4765 ± 89 MPa.

Vergleichsbeispiel Dentalwerkstoff:

Der Vergleich zum Stand der Technik bezieht sich auf das Produkt Solitaire der Fa. Kulzer. Dieses Material enthält ca. 30 Gew.-% eines porösen Füllstoffes, bestehend aus 100 % SiO₂ sowie zusätzlich zur Verstärkung noch ca. 30 Gew.-% kompakter Glaspartikel einer mittleren Partikelgröße von 0,7 µm. Die Messung der Festigkeitseigenschaften erfolgte in oben beschriebener Art und Weise. Biegefestigkeit: 51 ± 6 MPa, 10 E-Modul: 2765 ± 89 MPa.

Patentansprüche:

- Dentalwerkstoff auf Basis von polymerisierbaren, beispielsweise ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren,
- Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten als Bindemittel, eines Katalysators für die Kalt-, Heißund/oder Photopolymerisation und bezogen auf den Dentalwerkstoff 20-70 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs (A) sowie bezogen auf den Dentalwerkstoff
- 0-60 Gew.-% von weiteren Füllstoffen (B) sowie 0-2
 Gew.-% von weiteren üblichen Zuschlagstoffen,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der anorganische Füllstoff (A) eine poröse
 Glaskeramik ist, deren Mikro- und/oder Mesoporen mit
 polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomere
- polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten oder mit deren polymerisierter Form beladen sind.
- Dentalwerkstoff nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Porengröße des Füllstoffs (A) größer als 10 nm
 und kleiner als 100 nm ist.
- Dentalwerkstoff nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet,
 daß die Partikelgröße des Füllstoffs (A) zwischen 10 und 30 µm beträgt.
 - 4. Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Porenvolumen des Füllstoffs (A) größer als 500 mm³/g und kleiner als 1500 mm³/g ist.

- 5. Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff (A) Oxide der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie Oxide der Metalle der Nebengruppen enthält.
- Dentalwerkstoff nach Anspruch 5,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Oxide einzeln oder im Gemisch zwischen 1 und
 50 Gew.-% im Füllstoff (A) vorhanden sind.
- Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im auspolymerisierten Zustand das Verhältnis der Gew.-Teile von Polymer zu Füllstoff (A) zu Füllstoffen (B) bei Dentalfüllungen im Verhältnisbereich von 30-50 zu 30-60 zu 5-20 liegt (in Summe 100).
 - 8. Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff (A) zusätzlich mit bacteriziden Mitteln beladen ist.
 - Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
- daß die Oberfläche des Füllstoffs (A) und/oder (B) chemisch modifiziert ist.
 - 10. Verfahren zur Herstellung eines Dentalwerkstoffs nach Anspruch 1,
- daß man den Füllstoff (A) vor der Zubereitung des

<u></u>

أويارا

Dentalwerkstoffs mit gasförmigen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren belädt.

- 11. Verfahren zur Herstellung eines Dentalwerkstoffes nach Anspruch 1,
- 5 dadurch gekennzeichnet, daß man den Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs mit flüssigen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren belädt.
- 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die in dem Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs befindlichen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomere in deren polymerisierte Form überführt.
- 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man den Füllstoff (A) zusätzlich mit bacteriziden Mitteln belädt.
- 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10
 bis 13,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß man die Oberfläche des Füllstoffs (A) und/oder (B)
 chemisch modifiziert.
 - 15. Mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder mit deren polymerisierter Form beladene poröse Glaskeramik.

- 16. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße der Glaskeramik größer als 1 nm und kleiner als 1000 nm ist.
- 5.17. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 15 und/oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der Glaskeramik zwischen 10 und 30 μm beträgt.
- 18. Poröse Glaskeramik nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Porenvolumen der Glaskeramik größer als 150 mm³/g und kleiner als 1500 mm³/g ist.
- 19. Poröse Glaskeramik nach einem oder mehreren der
 15 Ansprüche 15 bis 18,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Glaskeramik Oxide der Metalle der 1. bis 4.
 Hauptgruppe sowie Oxide der Metalle der Nebengruppen enthält.
- 20 20. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 19,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Oxide einzeln oder im Gemisch zwischen 1 und
 50 Gew.-% in der Glaskeramik vorhanden sind.
- 21. Poröse Glaskeramik mit einem Porenvolumen von größer als $150 \text{ mm}^3/\text{g}$ und kleiner als $1500 \text{ mm}^3/\text{g}$.
 - 22. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 21,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Porengröße der Glaskeramik größer als 1 nm und
 kleiner als 1000 nm ist.

- 23. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 21 und/oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der Glaskeramik zwischen 10 und 30 μm beträgt.
- 5 24. Poröse Glaskeramik nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramik Oxide der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie Oxide der Metalle der Nebengruppen enthält.
 - 25. Porose Glaskeramik nach Anspruch 24,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Oxide einzeln oder im Gemisch zwischen 1 und
 50 Gew.-% in der Glaskeramik vorhanden sind.
- 15 26. Verfahren zur Herstellung der porösen Glaskeramik nach Anspruch 21,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß man die Glaskeramik durch Vermischen eines wäßrigen SiO₂-Sols und eines oder mehrerer Sole von Oxiden der
 20 Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie von Oxiden der Metalle der Nebengruppen herstellt.
- 27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gesamtsol eine wäßrige Lösung eines Salzes hinzufügt.
 - 28. Verfahren nach Anspruch 26 und/oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Solgemisch 0-10 Gew.% (bezogen auf das Solgemisch) an organischen Lösungsmitteln zufügt.

- 29. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß man das Solgemisch sprühtrocknet.
- 5 30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß man das sprühgetrocknete Solgemisch bei > 800°C und < 1300°C calciniert.
- 31. Verwendung der porösen Glaskeramiken nach Anspruch 21in Dentalwerkstoffen nach Anspruch 1.
 - 32. Verwendung der porösen Glaskeramik nach Anspruch 21 zum Beladen mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindungen.
- 33. Verwendung der porösen Glaskeramik nach Anspruch 15 in15 Dentalwerkstoffen nach Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 99/07057

	_,		
A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER A61K6/02 A61K6/083		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		·
	ocumentation searched (classification system followed by classification $A61K$	ion symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the fields se	arched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used)
			i
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	levant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 434 334 A (MINNESOTA MINING 26 June 1991 (1991-06-26)	& MFG)	1,2,5-9, 11-16, 19,20, 22, 24-27, 30,33
	page 10, last line -page 13, line example 18	e 53	30,33
X	EP 0 832 636 A (DEGUSSA) 1 April 1998 (1998-04-01) page 12, line 10 - line 39	·	1,5-9, 11-16, 19,20, 22, 24-28,33
	claims 12,13		
		-/	
X Furti	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
	tegories of cited documents :		national filing date
consid	ont defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance focument but published on or after the international	"T" later document published after the inter- or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention	the application but cory underlying the
filing d "L" docume which		"X" document of particular relevance; the ci cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the doc "Y" document of particular relevance; the ci	be considered to cument is taken alone
"O" docume other r	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an inv document is combined with one or mo ments, such combination being obviou in the art.	re other such docu-
later th	nan the priority date claimed	"&" document member of the same patent f	
	actual completion of the international search February 2000	Date of mailing of the international sea 14/02/2000	rch report
	nailing address of the ISA		
wane and n	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL ~ 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Thornton, S	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir. Itional Application No
PCT/EP 99/07057

		101/21 99	
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
X	EP 0 839 511 A (TOKUYAMA CORP) 6 May 1998 (1998-05-06) page 9, line 45 - line 47 claims figure 1		1,2,4-7, 9,11,15, 16, 18-22, 24,25, 31-33
4	EP 0 048 681 A (EHRNFORD LARS EDGAR MARTIN) 31 March 1982 (1982-03-31) cited in the application claims		1-4,7, 10-12, 15-18,33
	<u>-</u>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inte ional Application No PCT/EP 99/07057

Patent document cited in search report	t	Publication date	1	Patent family member(s)	Publication date
EP 0434334	А	26-06-1991	CA DE DE JP US US	2032773 A 69006472 D 69006472 T 4235108 A 5449703 A 5318999 A	22-06-1991 17-03-1994 01-09-1994 24-08-1992 12-09-1995 07-06-1994
EP 0832636	A	01-04-1998	AU BR DE JP US	3931897 A 9704938 A 19741286 A 10114617 A 5952399 A	02-04-1998 25-05-1999 02-04-1998 06-05-1998 14-09-1999
EP 0839511	Α	06-05-1998	JP US	10130116 A 5856374 A	19-05-1998 05-01-1999
EP 0048681	A	31-03-1982	SE BR CA JP JP JP	423395 B 8105957 A 1149125 A 1607089 C 2033003 B 57082302 A	12-08-1982 04-05-1982 05-07-1983 13-06-1991 25-07-1990 22-05-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In Itionales Aktenzeichen PCT/EP 99/07057

A. KLASS IPK 7	ifizierung des anmeldungsgegenstandes A61K6/02 A61K6/083		
None decision	storationales Catastilonalitation (IDM) adv		
	nternationalen Patentklassifikalion (IPK) oder nach der nationalen Kla RCHIERTE GEBIETE	assirkation and der IPK	
	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb	oole)	
IPK 7	A61K		
Recherchie	rle aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, s	oweit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (i	Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
}			
	-	-	
ĺ			
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angal	be der in Retracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	J, control of the con	oo oo aa a	Dell. Allapidel 14.
x	EP 0 434 334 A (MINNESOTA MINING	& MFG)	1,2,5-9,
,	26. Juni 1991 (1991-06-26)	ω / ii u /	11-16,
			19,20,
			22, 24-27,
			30,33
	Seite 10, letzte Zeile -Seite 13 Beispiel 18	, Zeile 53	,
х	EP 0 832 636 A (DEGUSSA)		1,5-9,
^	1. April 1998 (1998-04-01)		11-16.
			19,20,
			22, 24-28,33
	Seite 12, Zeile 10 - Zeile 39		24-20,33
	Ansprüche 12,13		
	~~~	-/	
		-7	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht	
abern	icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur Erlindung zugrundeliegenden Prinzips	zum Verständnis des der
Anmei	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist	Theorie ängegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu	
schein	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffentlic erfinderischer Tätigkeit beruhend betra	chtet werden
andere soll od: ausgef	n im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann nicht als auf erfinderischer Tätigke	tung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet
"O" Veröffer	unit) ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in	Verbindung gebracht wird und
"P" Veröffer	ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach aanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	· ·
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Red	cherchenberichts
7	. Februar 2000	14/02/2000	
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	<del></del>
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Thornton, S	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Ionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07057

		99/0/05/
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kalegorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 839 511 A (TOKUYAMA CORP) 6. Mai 1998 (1998-05-06) Seite 9, Zeile 45 - Zeile 47 Ansprüche	1,2,4-7, 9,11,15, 16, 18-22, 24,25, 31-33
	Abbildung 1	
1	EP 0 048 681 A (EHRNFORD LARS EDGAR MARTIN) 31. März 1982 (1982-03-31) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-4,7, 10-12, 15-18,33

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie genoren

int ionales Aktenzeichen PCT/EP 99/07057

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0434334	А	26-06-1991	CA DE DE JP US	2032773 A 69006472 D 69006472 T 4235108 A 5449703 A 5318999 A	22-06-1991 17-03-1994 01-09-1994 24-08-1992 12-09-1995 07-06-1994
EP 0832636	А	01-04-1998	AU BR DE JP US	3931897 A 9704938 A 19741286 A 10114617 A 5952399 A	02-04-1998 25-05-1999 02-04-1998 06-05-1998 14-09-1999
EP 0839511	Α	06-05-1998	JP US	10130116 A 5856374 A	19-05-1998 05-01-1999
EP 0048681	A	31-03-1982	SE BR CA JP JP JP	423395 B 8105957 A 1149125 A 1607089 C 2033003 B 57082302 A	12-08-1982 04-05-1982 05-07-1983 13-06-1991 25-07-1990 22-05-1982